

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 11 月 4 日 (04.11.2004)

PCT

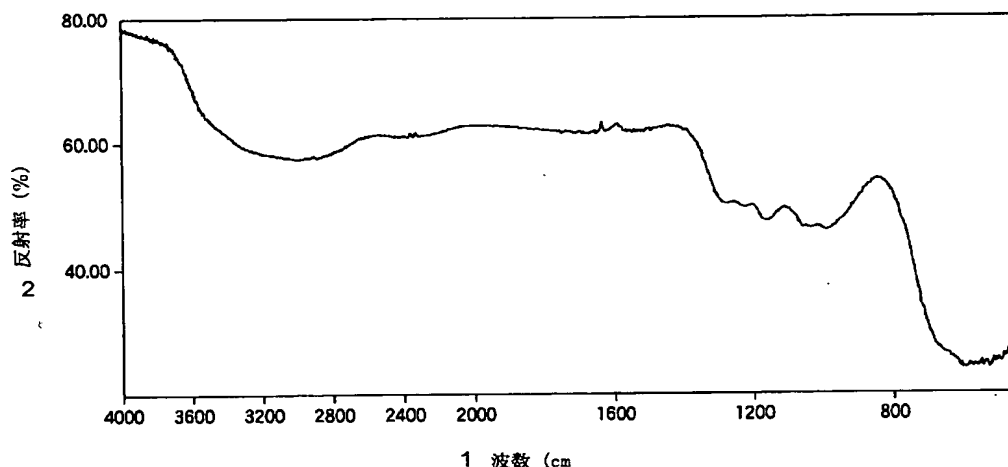
(10) 国際公開番号
WO 2004/094058 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B01J 27/04, C11C 3/10, C07C 67/03, 67/08, 69/52, 69/24
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005720
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 21 日 (21.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-117891 2003 年 4 月 23 日 (23.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ジャパンエナジー (JAPAN ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 古田 智史 (FURUTA, Satoshi) [JP/JP]; 〒3350026 埼玉県戸田市新曽南三丁目 17 番 35 号 株式会社ジャパンエナジー内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 酒井 正己, 外 (SAKAI, Masami et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂 4 丁目 13 番 5 号 赤坂オフィスハイツ Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

[続葉有]

(54) Title: SOLID ACID CATALYST CONTAINING TIN AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: スズを含有する固体酸触媒およびその製造方法



1...WAVE NUMBER (cm
2...REFLECTANCE (%)

(57) Abstract: A method for preparing a solid acid catalyst containing tin which comprises providing a carrier containing a crystalline tin oxide, preferably metastannic acid, contacting the carrier with an organic acid ion and then with a compound containing a sulfuric acid residue, and thereafter, firing the resultant product; and a catalyst prepared by the method. The catalyst has a tin content of 30 wt % or more in terms of the metal and contains a sulfuric acid residue in a carried form, exhibits an argon adsorption heat of -30 kJ/mol, and can be used in an acid catalyst reaction as a highly active sulfuric acid/tin oxide catalyst which exhibits enhanced acid catalyst property as compared to any conventional catalyst.

(57) 要約: 触媒活性の高い硫酸/酸化スズ触媒およびその製造方法を提供することを目的とする。スズを含有する固体酸触媒の製造において、結晶性の酸化スズ、好ましくはメタスズ酸を含む担体を用意し、その担体を有機酸イオンと接触させた後、硫酸根含有化合物と接触させ、その後、焼成をおこなうことで、

[続葉有]



SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

従来にない強い固体酸特性を示すことを見出した。本発明による固体酸触媒は、触媒中のスズ含有量が金属換算で30重量%以上であり、硫酸根が担持されており、アルゴン吸着熱が -30 kJ/mol 以下であり、酸触媒反応に用いられるものである。

明細書

スズを含有する固体酸触媒およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、酸化スズに硫酸根を担持した固体酸触媒およびその製造方法に関する。このような固体酸触媒は、エステル交換反応、エステル化反応などの酸触媒反応の触媒として有用である。

10 背景技術

固体酸触媒としては、酸化ジルコニウムに硫酸根を担持した硫酸／ジルコニア触媒が高い活性を示すことから注目されている。最近、酸化スズに硫酸根を担持した硫酸／酸化スズ触媒が、硫酸／ジルコニア触媒よりも高い活性を示すことが報告されている (H.Matsushashi ほか、Chem. Mater. 2001 vol.13 pp3038-3042)。

15

発明の開示

本発明は、さらに触媒活性の高い硫酸／酸化スズ触媒の製造方法を提供することを目的とする。

本発明者は、スズを含有する固体酸触媒の製造において、結晶性の酸化スズ、
20 好ましくはメタスズ酸を含む担体を用意し、その担体を有機酸イオンと接触させた後、硫酸根含有化合物と接触させ、その後、焼成をおこなうことで、従来にな
い強い固体酸特性を示すことを見出した。

本発明による固体酸触媒は、好ましくは触媒中のスズ含有量が金属換算で30重量%以上であり、硫酸根が担持されており、アルゴン吸着熱の絶対値が30 k
25 J/mol以上であり、酸触媒反応に用いられるものであり、好ましくは、触媒の赤外光反射スペクトルにおいて、 1280 cm^{-1} の反射率が 1220 cm^{-1} の反射率よりも小さいものである。また、触媒の紫外光反射スペクトルにおいて450 nmの反射率が80%以上であることが好ましい。

図面の簡単な説明

図 1 は、硫酸／酸化スズ系触媒MO-858の赤外光反射スペクトルを示した図である。

図 2 は、硫酸／酸化スズ系触媒MO-817の赤外光反射スペクトルを示した
5 図である。

発明を実施するための最良の形態

[担体]

担体は結晶性の酸化スズ、好ましくはメタスズ酸を含むものである。担体は粉
10 体でも、成形体でもよく、スズ酸化物以外の成分からなる担体の表面に酸化スズ
を形成したものでもよい。酸化スズは、非晶質でなく結晶質のものであれば、ど
のような形態でも用いることができ、酸化第1スズ、酸化第2スズを用いること
ができるが、特にはメタスズ酸が好ましく用いられる。メタスズ酸とは、スズの
地金に濃硝酸を作用させ、洗浄することで製造できる。実質的に正方晶の結晶構
15 造を持つ酸化物からなることが好ましい。これは、粉末X線回折により確認でき、
具体的には、CuK α 線による $2\theta = 26.6^\circ$ の回折ピークで確認できる。スズ
酸化物は、含水酸化物であってもよい。

[有機酸との接触]

スズ酸化物の表面は、硫酸根含有化合物に接触させる前に、有機酸イオン、特
20 にはカルボン酸イオンを含む溶液、特には水溶液で前処理することが好ましい。
また、カルボン酸イオンの炭素数は1～3が好ましい。このような水溶液として
は、酢酸アンモニウムなどのカルボン酸アンモニウム塩、カルボン酸金属塩、例
えば、ナトリウム塩、カリウム塩の水溶液が好ましく用いられる。

有機酸イオンとの接触は、通常、0.1～10時間、10～80℃特には15
25 ～40℃の温度で行われる。溶液を用いる場合の有機酸イオンの濃度は、1質量%
以上、特には3～50質量%が好ましい。

[硫酸根含有化合物との接触]

硫酸根含有化合物は、硫酸分を含有する化合物、または、その後の焼成などの
処理により硫酸分に変換されうる硫黄分を含んだ化合物であり、硫酸根含有化合

物としては、硫酸、硫酸アンモニウム、亜硫酸、亜硫酸アンモニウム、塩化チオニル、ジメチル硫酸などが挙げられる。通常、硫酸根含有化合物は水溶液のような溶液を用いて、スズ酸化物に接触させる。

- 5 硫酸根含有化合物との接触は、通常、0.1～10時間、10～80℃特には15～40℃の温度で行われる。溶液を用いる場合の硫酸根含有化合物の濃度は、10質量%以上、特には20～98質量%が好ましい。有機酸イオンとの接触し、乾燥した後に硫酸根含有化合物に接触させてもよいが、乾燥させなくてもよい。

〔焼成〕

- 10 焼成は、空気または窒素などのガス雰囲気中において行われるが、特には空気中で行うことが好ましい。焼成温度は焼成時間、ガス流通量など他の焼成条件によっても異なるが、一般に300～900℃、好ましくは400～800℃である。焼成時間は焼成温度、ガス流通量など他の焼成条件によっても異なるが、一般に0.05～20時間、特に0.1～10時間、さらには0.2～5時間が好ましい。なお、焼成に先立ち、50～200℃で乾燥してもよい。

- 15 〔固体酸触媒〕

- 本発明の固体酸触媒は、酸化スズ部分を含み、硫酸分を含有する。なお、金属酸化物は、含水金属酸化物を含むものとして定義される。酸化スズ部分は、実質的に正方晶の結晶構造を持つ酸化物からなることが好ましい。触媒中に、酸化スズをスズ元素重量として20～72重量%、特には30～72重量%含むことが
20 好ましい。酸化スズは回折ピークで確認できる程度に結晶化しており、結晶子径が10～50nm、特には20～45nmであることが好ましい。触媒の比表面積は100m²/g以上、特には100～200m²/gが好ましい。

- 25 硫酸分の割合は、硫黄元素重量として0.7～10重量%、好ましくは1～9重量%、特には2～8重量%である。硫酸分が多すぎても少なすぎても触媒活性は低下する。

固体酸の特性としては、ハメットの酸度関数H₀が-1.4以下、特には-1.6以下が好ましい。また、アルゴン吸着熱が、-20kJ/mol以下、特には-30kJ/mol以下、さらには-30～-60kJ/molが好ましい。このアルゴン吸着熱は、測定対象を真空中に排気しながら300℃まで昇温した後、液

体室素温度でアルゴンを導入して、容量法により吸着量を測定したものであり、詳細は、J. Phys. Chem. B、Vol. 105、No. 40、p. 9667- (2001) に開示される。本発明による固体酸触媒は、赤外光反射スペクトルにおいて、 1280 cm^{-1} の反射率が 1220 cm^{-1} の反射率よりも小さいことで特徴付けることもできる。また、本発明による固体酸触媒は、白色であること、具体的には紫外光反射スペクトルにおいて 450 nm の反射率が80%以上であることによっても特徴付けることもできる。

〔酸触媒反応〕

本発明の固体酸触媒は、酸触媒反応に有用である。

- 10 酸触媒反応としては、従来、塩化アルミニウム系触媒に代表されるルイス酸触媒または硫酸に代表されるブレンステッド酸触媒を用いていた酸触媒反応に用いることができる。このような反応としては、異性化、不均化、ニトロ化、分解反応、アルキル化、エステル化、エステル交換反応、アシル化、エーテル化、重合などをあげることができる。本発明の固体酸触媒は、特にエステル交換反応、
- 15 エステル化、エーテル化に好ましく用いられる。

〔エステル交換反応〕

原料エステルとアルコールを本発明の固体酸触媒に接触させることでエステル交換反応が進行する。反応温度は、原料エステルが液相状態にあり、アルコールが気相状態となる温度であり、具体的には、 100°C 以上、特に $150\sim 350^{\circ}\text{C}$ が好ましい。反応圧力は特に限定されないが、 $0.5\sim 2$ 気圧程度の大気圧においても十分に反応は進行する。反応時間も限定されるものではないが、バッチ式反応において $0.1\sim 1$ 時間程度、流通式反応においては、WHSV（重量空間速度） $0.5\sim 5$ /時程度で生成物を十分に得ることができる。反応形式は、バッチ式、流動式などを用いることができる。

- 25 原料エステルは、エステル化合物を主成分とするものであればよく、多価エステルでもよい。特に飽和又は不飽和の脂肪族カルボン酸（カルボン酸の炭素数が $8\sim 24$ 程度）のグリセリドが好ましく用いられる。具体的には油脂類といわれるトリグリセリドが好ましく用いられる。このような油脂類としては、大豆油、ヤシ油、オリーブ油、ラッカセイ油、棉実油、ゴマ油、パーム油、ひまし油など

の植物性油脂や、牛脂、豚脂、馬脂、鯨油、イワシ油、サバ油などの動物性油脂があげられる。原料エステル中に遊離脂肪酸を0重量%～30重量%、特には1重量%～20重量%含んでいてもよい。また、エステル交換反応に用いられるアルコールとしては、炭素数が1から3のアルコール、特には、メタノール、エタノールが好ましく用いられるが、多価アルコールでもよい。

[エステル化反応]

原料カルボン酸とアルコールを本発明の固体酸触媒に接触させることでエステル交換反応が進行する。反応温度は、原料カルボン酸が液相状態にあり、アルコールが気相状態となる温度であり、具体的には、100℃以上、特には150～350℃が好ましい。反応圧力は特に限定されないが、0.5～2気圧程度の大気圧においても十分に反応は進行する。反応時間も限定されるものではないが、バッチ式反応において0.1～1時間程度、流通式反応においては、WHSV（重量空間速度）0.5～5/時程度で生成物を十分に得ることができる。反応形式は、バッチ式、流動式などを用いることができる。

原料カルボン酸は、油脂などの天然のあるいは合成のエステル化合物を構成する成分であればよく、多価カルボン酸でもよい。特には飽和又は不飽和の脂肪族カルボン酸（カルボン酸の炭素数が8～24程度）が好ましく用いられる。具体的には油脂類といわれるトリグリセリドから多くが製造される。エステル化反応に用いられるアルコールとしては、炭素数が1から3のアルコール、特には、メタノール、エタノールが好ましく用いられるが、多価アルコールでもよい。

実施例

以下、実施例により詳細に説明する。

[硫酸／酸化スズ系触媒MO-858の調製]

市販の塩化スズ（ $\text{SnCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬製）100gを水3Lに溶解し、アンモニア水（25%濃度）を滴下して沈殿を形成し、pHは8となった。濾別した沈殿を4重量%の酢酸アンモニウム水溶液に分散させ、再度濾別して空气中100℃で24時間乾燥し、前駆体1を得た。得られた前駆体1の4gを6N硫酸60mLに1時間接触させ、濾過し、空气中100℃で2時間乾燥し、さ

らに、空气中500℃で3時間焼成して、硫酸／酸化スズ系触媒1（以下、MO-858ともいう）を得た。

このMO-858は、黄色の粉末状であり、MO-858の比表面積は135 m²/g、細孔直径0.002~10 μmの細孔容積は0.1 ml/gであった。

- 5 MO-858の細孔直径0.002~0.05 μmの範囲における中央細孔直径は3.1 nmであった。アルゴン吸着熱は、-29.7 kJ/molであった。また、スズ含有率は71.4重量%、硫黄元素含有量は1.96重量%であり、正方晶の結晶構造を有し、その結晶子径は32 nmであった。

- 10 赤外光反射スペクトルにおいて、1280 cm⁻¹の反射率は52.8%であり、1220 cm⁻¹の反射率は52.2%であった。本明細書での赤外光反射スペクトルの測定は、硫酸／酸化スズ系触媒をKBrと攪拌混合してペレットに加圧成形し、その表面の反射を拡散反射法により測定した。この測定結果を図1に示す。また、紫外光反射スペクトルにおいて、450 nmの反射率は約65%であった。本明細書での紫外光反射スペクトルは試料となる硫酸／酸化スズ系触媒を粉碎し、
15 加圧成形し、その表面の反射を測定した。

〔硫酸／酸化スズ系触媒MO-817の調製〕

- 市販のメタスズ酸（SnO₂、山中産業製）100 gを4重量%の酢酸アンモニウム水溶液に分散させ、濾別して空气中100℃で24時間乾燥し、前駆体2を得た。得られた前駆体2の4 gを6 N硫酸60 mLに1時間接触させ、濾過し、
20 空气中100℃で2時間乾燥し、さらに、空气中500℃で3時間焼成して、硫酸／酸化スズ系触媒（以下、MO-817ともいう）を得た。

- このMO-817は、白色粉末状であり、比表面積は152 m²/g、細孔直径0.002~10 μmの細孔容積は0.1 ml/gであった。MO-817の細孔直径0.002~0.05 μmの範囲における中央細孔直径は2.8 nmであった。アルゴン吸着熱は、-31.0 kJ/molであった。また、スズ含有率は70.6重量%、硫黄元素含有率は2.44重量%であり、正方晶の結晶構造を有し、その結晶子径は35 nmであった。
- 25

赤外光反射スペクトルにおいて、1280 cm⁻¹の反射率は40.7%であり、1220 cm⁻¹の反射率は42.0%であった。この測定結果を図2に示す。ま

た、紫外光反射スペクトルにおいて、450 nmの反射率は約85%であった。

〔エステル交換反応〕

これらの触媒4 cm³を、上下方向長さ50 cm、内径1 cmの固定床流通式反応器中に充填し、原料エステルとして大豆油（関東化学製）とアルコールとしてメタノールを上端から導入し、下端出口での大豆油の転化率をガスクロマトグラフィーにより、実験開始後4時間また20時間の時点で測定した。大豆油とメタノールのモル比は、1：40とした。実験結果を表1に示す。

表 1

実験例	1	2
実験番号	28-7	5-7
触媒	MO-858	MO-817
反応温度 (°C)	200	200
WHSV (1/時)	1.85	1.85
原料流量 (g/時)		
大豆油	3.0	3.0
エタノール	4.4	4.4
大豆油転化率 (%)		
4時間後	16.0	69.0
20時間後	12.0	67.0

10

〔エステル化反応〕

これらの触媒4 cm³を、上下方向長さ50 cm、内径1 cmの固定床流通式反応器中に充填し、原料脂肪酸としてオクタン酸（関東化学製）とアルコールとしてメタノールを上端から導入し、下端出口でのオクタン酸の転化率をガスクロマトグラフィーにより、実験開始後4時間また20時間の時点で測定した。オクタン酸とメタノールのモル比は、1：4.5とした。実験結果を表2に示す。

15

表 2

実験例	3	4	5	6
触媒	MO-858	MO-817	MO-858	MO-817
反応温度 (°C)	105	105	90	90
WHSV (1/時)	1.5	1.5	1.5	1.5
原料流量 (g/時)				
オクタン酸	3.0	3.0	3.0	3.0
メタノール	3.0	3.0	3.0	3.0
オクタン酸転化率(%) 8時間後	97.7	99.3	93.4	94.6

エステル交換反応およびエステル化反応において、超強酸触媒の酸強度を示す指数であるアルゴン吸着熱が -30 kJ/mol よりも低い、したがってアルゴン吸着熱の絶対値が 30 kJ/mol よりも大きいMO-817を用いた場合に高い転化率が得られた。

産業上の利用性

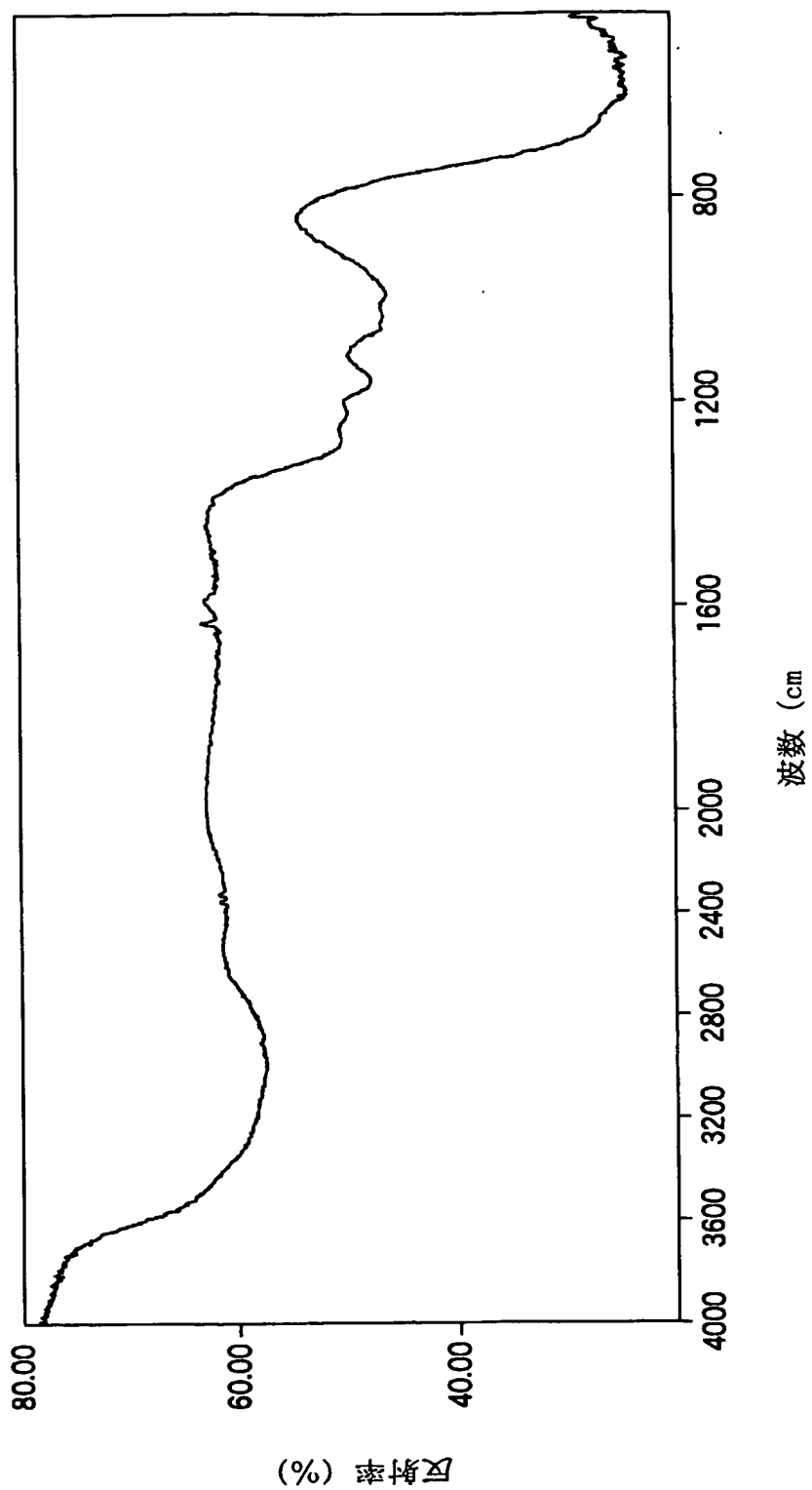
本発明によれば、従来よりも強い酸特性を示す硫酸/酸化スズ触媒を製造することができ、このような硫酸/酸化スズ触媒は酸触媒反応において高い触媒活性を示すものである。この触媒は、エステル交換反応などの酸触媒反応に高い活性を示し、工業的に極めて有用である。

請求の範囲

1. 結晶性の酸化スズを含む担体を用意し、その担体を有機酸イオンと接触させた後、硫酸根含有化合物と接触させ、その後、焼成をおこなう工程を含む、スズを含有する固体酸触媒の製造方法。
2. 結晶性の酸化スズがメタスズ酸である請求項1記載の固体酸触媒の製造方法。
3. 触媒中のスズ含有量が金属換算で30重量%以上であり、硫酸根が担持されており、アルゴン吸着熱の絶対値が30 kJ/mol以上であり、酸触媒反応に用いられる固体酸触媒。
4. 触媒の赤外光反射スペクトルにおいて、 1280 cm^{-1} の反射率が 1220 cm^{-1} の反射率よりも小さい請求項3記載の固体酸触媒。

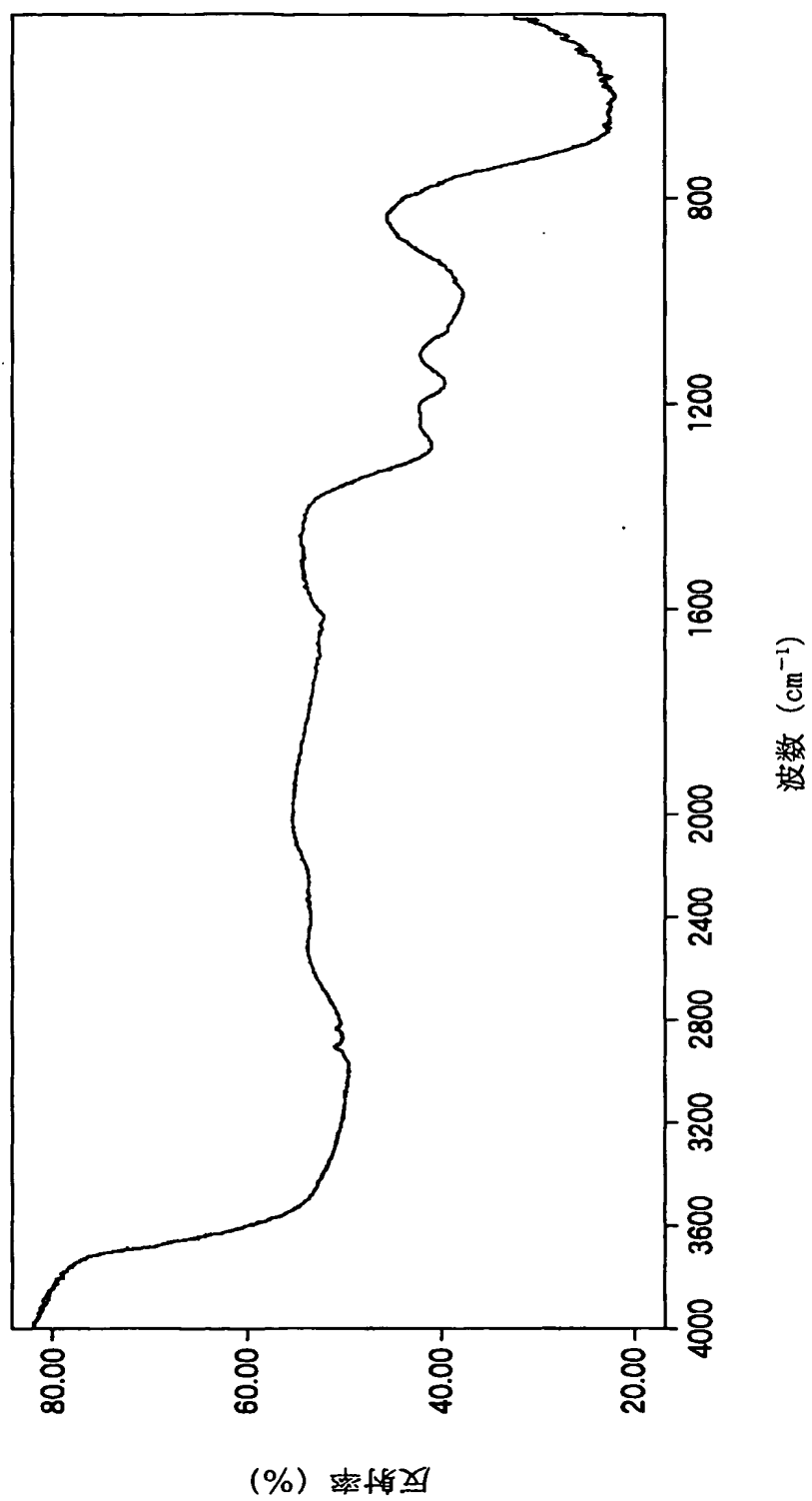
1/2

FIG. 1



2/2

FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005720

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B01J27/04, C11C3/10, C07C67/03, 67/08, 69/52, 69/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B01J21/00-37/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JOISPLUS (JICST)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Hiromi MATSUHASHI, "Preparation of a solid Superacid of Sulfated Tin Oxide with Acidity Higher Than That of Sulfated Zirconia and Its Applications to Aldol Condensation and Benzoylation", Chem.Mater., 2001, Vol.13, No.9, pages 3038 to 3042	1, 3, 4 2
A	JP 09-075735 A (Japan Energy Corp.), 25 March, 1997 (25.03.97), (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 July, 2004 (15.07.04)Date of mailing of the international search report
03 August, 2004 (03.08.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.¹ B01J27/04, C11C3/10, C07C67/03, 67/08, 69/52, 69/24

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.¹ B01J21/00-37/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
JOISPLUS (JICST)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	MATSUHASHI, Hiromi, "Preparation of a solid Superacid of Sulfated Tin Oxide with Acidity Higher Than That of Sulfated Zirconia and Its Applications to Aldol Condensation and Benzoylation" Chem. Mater., 2001, vol. 13, no. 9, p. 3038-3042	1, 3, 4 2
A	JP 09-075735 A (株式会社ジャパンエナジー) 1997. 03. 25, (ファミリーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 15. 07. 2004

国際調査報告の発送日 03. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 繁田 えい子

4G 9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3416